

Th6 - Bilans enthalpiques

Table des matières

I. Bilans enthalpiques avec changement d'état	2
I.1. Exercices d'application	2
I.2. Bilan enthalpiques de systèmes diphasés	3
a) À partir de grandeurs tabulées	3
b) Calcul approché	4
II. Mesures calorimétriques	5
II.1. Calorimètre	5
a) Description	5
b) Expérience : mesure de la valeur en eau d'un calorimètre	6
II.2. Mesure de la capacité thermique d'un métal par la méthode des mélanges	7
III. Bilan enthalpiques d'une combustion	8
III.1. Réaction de combustion	8
III.2. Pouvoir calorifique inférieur (PCI) - ou supérieur (PCS)	8
a) Chaudière avec ou sans condensation	8
b) Pouvoir calorifique	8
c) Calcul de la masse de CO ₂ produite	9

La plupart des transformations se déroulent sous la pression atmosphériques et sont donc monobares. C'est donc l'enthalpie que l'on utilisera plutôt que l'énergie interne. L'intérêt est que le travail des forces de pression est déjà pris en compte dans le bilan enthalpique.

Nous utiliserons des bilans enthalpiques en calorimétrie, par exemple pour évaluer une capacité thermique massique. Enfin, nous ferons le bilan énergétique des réactions de combustion tout en mesurant leur impact sur la production de CO₂.

On rappelle que, pour un **système macroscopiquement au repos**, en évolution :

- soit **monobare** avec **équilibre mécanique** avec l'extérieur dans l'état initial et dans l'état final
- soit **isobare**

le bilan enthalpique s'exprime sous la forme :

$$\Delta H = W_u + Q$$

avec Q le transfert thermique et W_u le travail autre que celui des forces de pression.

I. Bilans enthalpiques avec changement d'état

On a défini dans le chapitre précédent l'enthalpie de changement d'état encore appelée chaleur latente de changement d'état. Sa connaissance permet d'effectuer des bilans lors de changements d'état d'un corps pur et d'évaluer les transferts thermiques mis en jeu.

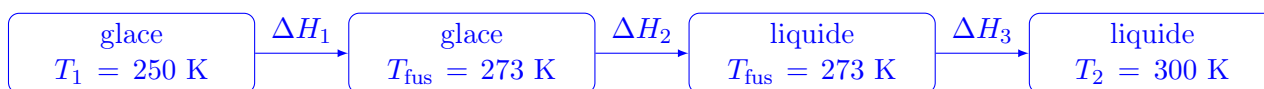
I.1. Exercices d'application

Exercice 1 : Transformation de glace en eau

On chauffe 1,0 g de glace pris à la température $T_1 = 250$ K, sous pression extérieure constante, pour le transformer en eau à la température $T_2 = 300$ K. Calculer la variation d'enthalpie ΔH .

On donne : la capacité thermique massique de la glace $c_g = 2,1$ kJ · K⁻¹·kg⁻¹, celle de l'eau $c_\ell = 4,18$ kJ · K⁻¹·kg⁻¹ et l'enthalpie massique de fusion de la glace à 273 K $L_f = 335$ kJ/kg.

La transformation se déroule sous la pression atmosphérique. Elle est donc monobare (et même isobare car à tout moment la pression du système est égale à la pression atmosphérique).



$$\Delta H = mc_g(T_{\text{fus}} - T_1) + mL_f + mc_\ell(T_2 - T_{\text{fus}})$$

$$\Delta H = m [c_g(T_{\text{fus}} - T_1) + L_f + c_\ell(T_2 - T_{\text{fus}})]$$

$$\Delta H = 10^{-3}(2,1 \times 23 + 335 + 4,18 \times 27) \cdot 10^3 = 496 \text{ J}$$

La transformation étant isobare : $\Delta H = Q$.

Exercice 2 : Variation des fonctions d'état H et U

Une masse $m = 1,00$ kg d'éther liquide est entièrement vaporisée à la température constante de $34,6^\circ\text{C}$ sous sa pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}} = 1,01$ bar. L'éther gazeux est assimilé à un gaz parfait.

Calculer la variation d'enthalpie et la variation d'énergie interne de l'éther au cours de cette transformation.

Données : enthalpie massique de vaporisation de l'éther : $\Delta h_{\text{vap}} = 377$ kJ.kg⁻¹ à $34,6^\circ\text{C}$
 masse molaire de l'éther : $M = 74,1$ g.mol⁻¹
 constante des gaz parfait : $R = 8,31$ J.K⁻¹.mol⁻¹

Solution

Au cours de la transformation, une masse m d'éther passe de manière isotherme et isobare de l'état de liquide saturant ($T = 34,6^\circ\text{C}$, $P = P_{\text{sat}}$) à l'état de vapeur saturante ($T = 34,6^\circ\text{C}$, $P = P_{\text{sat}}$). Dans le plan (P, V) la transformation suit donc un plateau de changement d'état.

Variation d'enthalpie :

$$\Delta H = m\Delta h_{\text{vap}} = 377 \text{ kJ} \quad (m = 1,00 \text{ kg}).$$

Variation d'énergie interne :

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(PV) = \Delta H - P_{\text{sat}}\Delta V \quad \text{car } P = \text{Cte} = P_{\text{sat}}.$$

→ on néglige le volume de liquide saturant devant celui de la vapeur saturante (cette hypothèse est valable tant qu'on est loin de la température critique)

→ on assimile la vapeur saturante à un gaz parfait (cela semble raisonnable pour une pression de 1 bar)

$$\Delta U = \Delta H - P_{\text{sat}}V_v = \Delta H - \frac{m}{M}RT$$

$$\Delta U = 377.10^3 - \frac{1}{74,1.10^{-3}} \times 8,31 \times (273,15 + 34,6) = 342 \text{ kJ}$$

I.2. Bilan enthalpiques de systèmes diphasés**a) À partir de grandeurs tabulées**

On considère une masse m de corps pur existant sous forme diphasée dans l'état initial et dans l'état final. Prenons l'exemple de l'équilibre liquide-vapeur.

I État initial : T_i $P_i = P_{\text{sat}}(T_i)$ titre en vapeur x_{v_i}

F État final : T_f $P_f = P_{\text{sat}}(T_f)$ titre en vapeur x_{v_f}

On dispose de tables fournissant les valeurs des enthalpies massiques du liquide et de la vapeur saturante pour les températures T_i et T_f : $h_v(T_i)$, $h_v(T_f)$, $h_\ell(T_i)$ et $h_\ell(T_f)$. On peut alors calculer $\Delta H = H_F - H_I$ avec

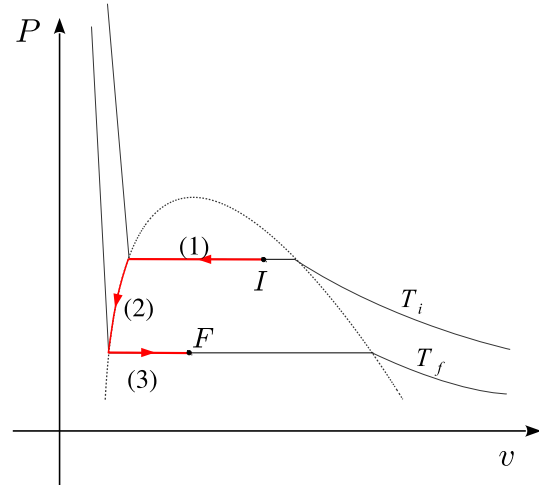
$$\begin{cases} H_I = m [x_{v_i}h_v(T_i) + (1 - x_{v_i})h_\ell(T_i)] \\ H_F = m [x_{v_f}h_v(T_f) + (1 - x_{v_f})h_\ell(T_f)] \end{cases}$$

b) Calcul approché

On suppose connues les enthalpies de vaporisation pour $T = T_i$ et $T = T_f$, et notées respectivement $\Delta h_{\text{vap}}(T_i)$ et $\Delta h_{\text{vap}}(T_f)$.

On suppose de plus que le liquide saturant possède une capacité thermique massique c_ℓ indépendante de la température dans le domaine $[T_i, T_f]$.

H étant une **fonction d'état**, sa variation est indépendante du chemin suivi pour aller de l'état initial à l'état final. On choisit donc le chemin indiqué sur le schéma, pour lequel il est possible de calculer, pour chaque étape, les variations d'enthalpie avec les données dont on dispose.



Il comprend :

- deux isothermes ($T = T_i$ et $T = T_f$).
- refroidissement du liquide saturant de $T = T_i$ à $T = T_f$

Calcul des variations d'enthalpie et d'entropie :

Transformation 1 : on liquéfie la masse $m x_{v_i}$ de vapeur initialement présente.

$$\Delta H_1 = -m x_{v_i} \Delta h_{\text{vap}}(T_i)$$

Transformation 3 : on vaporise une masse $m x_{v_f}$ de liquide

$$\Delta H_3 = m x_{v_f} \Delta h_{\text{vap}}(T_f)$$

Transformation 2 : Refroidissement du liquide saturant

$$\Delta H_2 = m c_\ell (T_f - T_i)$$

Bilan :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = m [-x_{v_i} \Delta h_{\text{vap}}(T_i) + c_\ell (T_f - T_i) + x_{v_f} \Delta h_{\text{vap}}(T_f)]$$

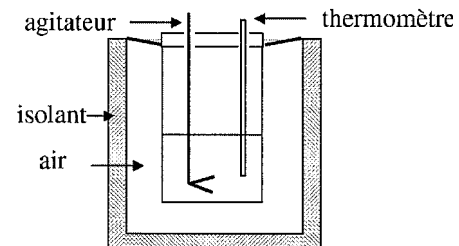
II. Mesures calorimétriques

Elles visent à mesurer expérimentalement les valeurs des capacités thermiques ou des enthalpies (ou chaleurs latentes) de changement d'état.

II.1. Calorimètre

a) Description

Un calorimètre est un récipient constitué en général d'une paroi extérieure recouverte d'isolant et d'une cuve intérieure. Il est fermé par un couvercle présentant de petites ouvertures permettant d'introduire un agitateur, une sonde de température et dans certains cas une résistance chauffante. L'air qui sépare la cuve intérieure de la cuve extérieure étant un bon isolant thermique on peut négliger les échanges thermiques avec l'extérieur sur la durée de l'expérience.



Le système thermodynamique à prendre en compte est le système {calorimètre + son contenu}. En général la capacité thermique du calorimètre C_{calo} n'est pas négligeable devant la capacité thermique de son contenu et il est nécessaire de la prendre en compte.

L'usage est de caractériser un calorimètre par sa **valeur en eau** qui correspond à la masse d'eau qui aurait la même capacité thermique que le calorimètre. Si on note m_{calo} la valeur en eau du calorimètre on aura :

$$C_{\text{calo}} = m_{\text{calo}}c_{\text{eau}}$$

avec $c_{\text{eau}} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}$ la capacité thermique de l'eau.

On doit donc avant toute autre mesure calorimétrique déterminer la valeur en eau du calorimètre. On peut le faire de différentes manières.

b) Expérience : mesure de la valeur en eau d'un calorimètre

On remplit un calorimètre avec une masse d'eau $m_{\text{eau}} = 50 \text{ g}$. On place une résistance chauffante $R = 10 \Omega$ dans le calorimètre sans la connecter. On laisse l'équilibre s'établir et on mesure la température $\theta_0 = 21^\circ\text{C}$.

On branche la résistance sur une alimentation dont la tension est réglée à $U = 12 \text{ V}$ pendant une durée $\tau = 2 \text{ min}$.

On attend que l'équilibre soit établi et on lit la température finale $\theta_F = 27^\circ\text{C}$.

Déterminer la masse en eau m_{calo} du calorimètre en précisant bien le système étudié et les hypothèses simplificatrices effectuées.

Système : {calorimètre + eau + résistance}

• état initial :

– eau + calorimètre + résistance : θ_0 .

• état final :

– eau + calorimètre + résistance : θ_F .

L'ensemble évolue sous la pression atmosphérique. La transformation peut être considérée comme monobare avec équilibre en pression dans l'état initial et dans l'état final. Il existe un travail autre que celui des forces de pression : le travail électrique.

$$\Delta H = Q + W_u$$

On néglige les échanges thermiques avec l'extérieur (transformation adiabatique) : $Q = 0$

On calcule $W_u = \mathcal{P}\tau = Ri^2\tau = R\left(\frac{U}{R}\right)^2\tau = \frac{U^2}{R}\tau$.

Ainsi

$$\Delta H = \frac{U^2}{R}\tau$$

avec

$$\Delta H = \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{calo}} + \Delta H_{\text{résistance}}$$

$$\Delta H_{\text{eau}} = m_{\text{eau}}c_{\text{eau}}(\theta_F - \theta_0)$$

$$\Delta H_{\text{calo}} = C_{\text{calo}}(\theta_F - \theta_0) = m_{\text{calo}}c_{\text{eau}}(\theta_F - \theta_0)$$

$$\Delta H_{\text{résistance}} = C_{\text{résistance}}(\theta_F - \theta_0)$$

On néglige la capacité thermique de la résistance devant la capacité thermique de l'eau et du calorimètre : on néglige donc $\Delta H_{\text{résistance}}$ devant ΔH_{calo} et ΔH_{eau}

$$m_{\text{eau}}c_{\text{eau}}(\theta_F - \theta_0) + m_{\text{calo}}c_{\text{eau}}(\theta_F - \theta_0) = \frac{U^2}{R}\tau$$

$$(m_{\text{eau}} + m_{\text{calo}})c_{\text{eau}}(\theta_F - \theta_0) = \frac{U^2}{R}\tau$$

$$m_{\text{calo}} = \frac{U^2\tau}{Rc_{\text{eau}}(\theta_F - \theta_0)} - m_{\text{eau}}$$

$$m_{\text{calo}} = \frac{144 \times 2 \times 60}{10 \times 6 \times 4,18.10^3} - 50.10^{-3} = 1,9.10^{-2} \text{ kg} = 19 \text{ g}$$

II.2. Mesure de la capacité thermique d'un métal par la méthode des mélanges

On souhaite mesurer la capacité thermique massique c du fer. Pour cela, on suit le protocole suivant :

On verse dans le calorimètre une masse d'eau froide $m_{\text{eau}} = 400$ g et on mesure la température dès qu'elle est stabilisée. On trouve $\theta_0 = 2,0^\circ\text{C}$. On introduit dans le calorimètre l'échantillon de fer préalablement pesé (sa masse est $m = 200$ g), initialement à la température $\theta_1 = 85,0^\circ\text{C}$ d'une étuve thermostatée, de manière à ce que le métal soit totalement immergé dans l'eau. On attend que la température se stabilise et on relève $\theta_F = 6,4^\circ\text{C}$.

On a préalablement déterminé la masse en eau du calorimètre $m_{\text{calo}} = 20$ g

Déterminer la capacité thermique massique du métal en précisant bien le système étudié et les hypothèses simplificatrices effectuées.

Système : {calorimètre+eau+métal}

• état initial :

– eau +calorimètre : θ_0

– métal : θ_1

• état final :

– eau +calorimètre : θ_F .

– métal : θ_F

L'ensemble évolue sous la pression atmosphérique. La transformation peut être considérée comme monobare avec équilibre en pression dans l'état initial et dans l'état final. Il n'y a pas de travail autre que celui des forces de pression.

$$\Delta H = Q$$

On néglige les échanges thermiques avec l'extérieur (transformation adiabatique) : $Q = 0$

$$\Delta H = 0$$

avec

$$\Delta H = \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{calo}} + \Delta H_{\text{métal}}$$

$$m_{\text{eau}}c_{\text{eau}}(\theta_F - \theta_0) + m_{\text{calo}}c_{\text{eau}}(\theta_F - \theta_0) + mc(\theta_F - \theta_1) = 0$$

$$(m_{\text{eau}} + m_{\text{calo}})c_{\text{eau}}(\theta_F - \theta_0) + mc(\theta_F - \theta_1) = 0$$

$$c = c_{\text{eau}} \frac{(m_{\text{eau}} + m_{\text{calo}})(\theta_F - \theta_0)}{m(\theta_1 - \theta_F)}$$

$$c = 4,18 \cdot 10^3 \frac{420 \times 4,4}{200 \times 78,6} = 4,9 \cdot 10^2 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

Remarque :

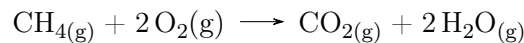
La valeur tabulée est de $4,6 \cdot 10^2 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$. La température finale étant assez basse par rapport à la température ambiante, on doit avoir en réalité un apport $Q > 0$ reçu de l'extérieur et donc $\Delta H > 0$. Le négliger conduit à surestimer la capacité thermique du métal.

III. Bilan enthalpiques d'une combustion

III.1. Réaction de combustion

Une combustion est une réaction chimique entre un **combustible** et un **comburant** (souvent le dioxygène) libérant de l'énergie thermique. La réaction est dite exothermique.

Exemple : réaction de combustion du méthane :



La combustion d'hydrocarbure produit de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone.

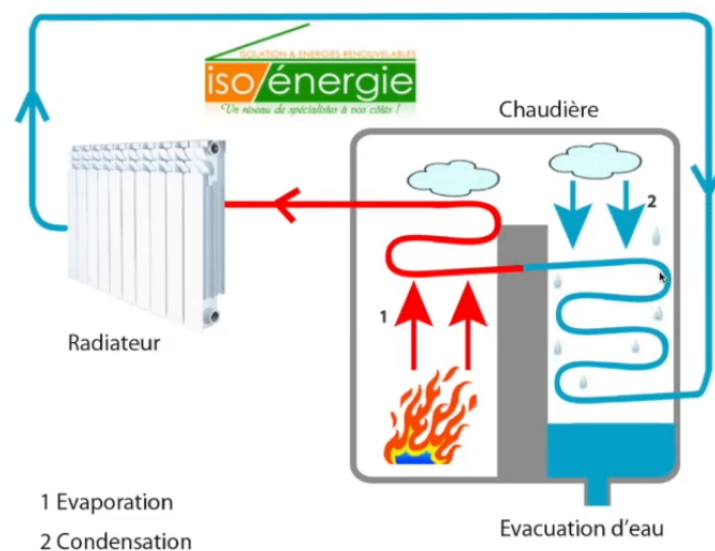
Pour que la réaction s'amorce il est nécessaire de fournir une énergie d'activation, à l'aide d'une étincelle ou d'un chauffage.

On utilise des carburants solides (charbon, bois), liquides (fioul, essence) ou gazeux (butane, propane).

III.2. Pouvoir calorifique inférieur (PCI) - ou supérieur (PCS)

a) Chaudière avec ou sans condensation

Dans une chaudière à condensation, on récupère l'énergie thermique des fumées chaudes produites par la combustion en liquéfiant la vapeur d'eau qu'elles contiennent. En effet, la liquéfaction libère de l'énergie thermique. Cela permet de préchauffer l'eau avant son retour au niveau de la chaudière.



b) Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) correspond l'énergie thermique libérée par la combustion d'une unité de masse de combustible dans des conditions normales de température et de pression ($T = 0^\circ\text{C}$ et $P = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) et **conduisant à de l'eau à l'état vapeur**.

Dans le cas des chaudières à condensation on définit plutôt :

Le pouvoir calorifique supérieur (PCS) correspond l'énergie thermique libérée par la combustion d'une unité de masse de combustible dans des conditions normales de température et de pression ($T = 0^\circ\text{C}$ et $P = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Pa}$) et **conduisant à de l'eau à l'état liquide**.

En général, la réaction de combustion ne se déroule pas à 0°C. On peut négliger l'influence de la variation de température sur le pouvoir calorifique. Souvent, le PCI et le PCS sont donnés sans aucune précision de température et de pression.

Les unités fréquemment utilisées sont le GJ/kg ou le MJ/kg. On peut rencontrer également le MWh/kg. Kérosène.

PCS et PCI de quelques combustibles usuels³ à 25 °C

Combustibles ↕	PCS		PCI	
	MJ/kg ↕	kJ/mol ↕	MJ/kg ↕	kWh/kg ↕
Dihydrogène	141,80	286	119,96	33,32
Méthane	55,50	890	50,00	13,89
Éthane	51,90	1560	47,62	13,23
Propane	50,35	2220	46,35	12,88
Butane	49,50	2877	45,75	12,71
Pentane	48,60	3509	45,35	12,60
Paraffine	46,00		41,50	11,53
Kérosène	46,20		43,00	11,94
Gazole	44,80		43,4	12,06
Essence [pas clair]			41 ⁴	11,39
Essence E10			39,5 ⁴	10,97
Charbon (anthracite)	32,50			
Bois	21,70			
Charbon (lignite)	15,00			

D'après Wikipedia, qui cite Peter Linstrom, NIST Chemistry WebBook, NIST Office of Data and Informatics, coll. « NIST Standard Reference Database Number 69 », 2021,

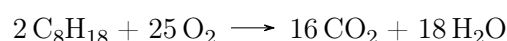
<https://webbook.nist.gov/chemistry/>

Si on opère de manière isobare on peut écrire $\Delta H = Q$. L'énergie thermique reçue par un système réactionnel lors d'une combustion complète réalisée à température et pression constante correspond au pouvoir calorifique adapté (inférieur ou supérieur) multiplié par la masse de carburant utilisé.

c) Calcul de la masse de CO₂ produite

Le dioxyde de carbone est un gaz à effet de serre. Il est important de calculer la quantité de CO₂ produite pour une certaine quantité d'énergie thermique libérée.

On considère la réaction de combustion de l'essence :



On donne :

- pouvoir calorifique attribué à l'essence : 44 MJ.kg⁻¹
- la masse molaire de l'essence : $M_e = 114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- la masse molaire du dioxyde de carbone : $M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Déterminer la masse de CO₂ produite pour 1 MJ d'énergie thermique libérée.

- Calcul de la masse d'essence nécessaire pour produire 1 GJ d'énergie thermique.

1 kg d'essence produit 44 MJ

$\frac{1}{44}$ kg d'essence produit 1 MJ

La masse d'essence nécessaire pour produire 1 MJ est $m_e = \frac{1}{44}$ kg.

- Calcul du nombre de moles d'essence correspondant :

$$n_e = \frac{m_e}{M_e} = \frac{1}{44 \times 114.10^{-3}}$$

Attention : pensez à convertir la masse molaire en **kg**/mol.

- Calcul du nombre de moles de CO_2 produit :

D'après l'équation de réaction il y a 8 fois plus de CO_2 produit que d'essence consommée (en quantité de matière).

$$n_{\text{CO}_2} = 8n_e = \frac{8}{44 \times 114.10^{-3}}$$

- Calcul de la masse de CO_2 correspondante :

$$m_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2} = \frac{8}{44 \times 114.10^{-3}} \times 44.10^{-3} \text{ kg} = 0,070 \text{ kg} = 70 \text{ g}$$

Extrait du programme :

Notions et contenus	Capacités exigibles
Bilan enthalpiques.	
Réactions de combustion. Combustible. Comburant. Pouvoirs calorifiques inférieur et supérieur d'un combustible.	Déterminer le transfert thermique reçu par un système réactionnel lors d'une combustion complète réalisée à température et pression constante, à partir du pouvoir calorifique adapté et des paramètres du système. Déterminer la masse de CO_2 produite lors du dégagement d'une énergie donnée par combustion complète d'un hydrocarbure, les données nécessaires étant fournies.